

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 539 135

(21) N° d'enregistrement national : 83 00309

(51) Int Cl³ : C 08 G 18/48; B 29 D 11/00; G 02 C 7/04.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 11 janvier 1983.

(71) Demandeur(s) : ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE), société anonyme. — FR.

(30) Priorité

(72) Inventeur(s) : Yves Gnanou et Gérard Hild.

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPi « Brevets » n° 28 du 13 juillet 1984.

(73) Titulaire(s) :

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(74) Mandataire(s) : Annick Thibon-Littaye.

(54) Hydrogels de polyuréthane et procédé de fabrication.

(57) Les hydrogels sont essentiellement constitués par du polyuréthane de polyoxyéthylène. La réticulation est effectuée par réaction d'un isocyanate polyfonctionnel sur le polyoxyéthylène en solution dans un solvant non aqueux.

On obtient des hydrogels transparents, présentant un taux de gonflement élevé en présence d'eau et de bonnes propriétés mécaniques.

FR 2 539 135 - A1

D

HYDROGELS DE POLYURETHANE ET LEUR PROCEDE DE FABRICATION

L'invention résulte de travaux de recherches effectués au Centre de Recherches sur les Macromolécules de Strasbourg (CNRS). Elle concerne la composition et la préparation des gels gonflables à l'eau, et plus particulièrement celles des gels de ce type, ou hydrogels, qui sont susceptibles de se présenter sous une forme amorphe, transparente.

Les hydrogels transparents présentent une grande utilité en ophtalmologie, dans la fabrication des lentilles de contact.

10 Mais, cette application, spécialement avantageuse, n'est pas pour autant la seule de ces matériaux.

L'invention s'est intéressée tout spécialement à la mise au point d'hydrogels combinant un gonflement à l'eau important avec de bonnes propriétés mécaniques, qui soient en outre compatibles avec les tissus biologiques, de manière à pouvoir être utilisés avec profit dans diverses applications médicales, notamment en obstétrique, en ophtalmologie, et comme insert destiné à relarguer progressivement un médicament préalablement 20 incorporé dans le gel. La possibilité d'obtenir des hydrogels transparents, d'une manière contrôlée et reproductible, représente un atout supplémentaire, pour les applications comme lentilles de contact, par exemple.

Dans cette optique, l'invention propose des

25 gels gonflant à l'eau, à base de polyuréthanes, qui sont préparés selon une technique spéciale. Par leur nature chimique, ils bénéficient déjà de la compatibilité avec les tissus biologiques et d'un faible retrait en cours de fabrication, pendant la polymérisation des constituants de départ, mais en outre, la technique spéciale proposée permet d'accroître le taux de gonflement des gels à l'équilibre dans l'eau pour de bonnes propriétés mécaniques, de combiner ces qualités dans des gels transparents, de faciliter la production de ces

- 2 -

gels sous forme de pièces de dimensions déterminées, et d'assurer une bonne reproductibilité dans la forme, les dimensions, la transparence, et d'une manière générale dans la structure et les propriétés des produits 5 obtenus.

L'invention a ainsi pour objet un hydrogel de polyuréthane, caractérisé en ce qu'il est essentiellement constitué par un polyuréthane de polyoxyéthylène obtenu par une réaction de réticulation par un isocyanate polyfonctionnel, effectuée sur le polyoxyéthylène en 10 solution dans un solvant non aqueux.

Elle a aussi pour objet un procédé de fabrication d'hydrogels, caractérisé en ce que l'on assure la réticulation de polyoxyéthylène par un polyisocyanate 15 en opérant dans un milieu solvant non aqueux du polyoxyéthylène, sensiblement non réactif à l'égard du polyisocyanate.

Les polyoxyéthylènes sont des polymères de poids moléculaires variables, contenant le motif répétitif $\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{O} -$, résultant de la polymérisation de l'éthanal ou de l'addition d'un composé à hydrogène actif sur l'oxyde d'éthylène. Ils renferment des fonctions réactives, le plus souvent des fonctions alcool, sur lesquelles viennent se condenser les groupes 25 isocyanate $\text{N} = \text{CO}$ des polyisocyanates en formant des groupes uréthane $\text{O} - \text{CO} - \text{NH} -$.

D'une manière générale, les constituants intervenant dans la formation du matériau polymérique constituant le gel, peuvent être choisis en fonction 30 des connaissances que possèdent les chimistes sur les réactions de polymérisation et de réticulation par les isocyanates polyfonctionnels, mis en présence d'un polymère initial porteur de groupes hydroxyle libres. Il est notamment connu que la réticulation demande que les constituants présentent des fonctionnalités différentes, 35

l'un en nombre de fonctions alcool par molécule, l'autre en nombre de fonctions isocyanate. De même, l'isocyanate utilisé comporte au moins deux fonctions - N = CO, avantageusement sur un radical aliphatique d'au moins 4 5 atomes de carbone ou sur un radical aromatique.

Dans un mode de mise en oeuvre préféré, on utilise un triisocyanate, de type aliphatique ou aromatique, et un polyoxyéthylène contenant au moins deux hydroxyles par molécule. L'exemple le plus courant est 10 alors le polyoxyéthylène bifonctionnel qui résulte de l'addition d'oxyde d'éthylène et d'éthylène-glycol. Si, en variante, on utilise le même polyoxyéthylène avec un diisocyanate, il est alors souhaitable d'ajouter au mélange un triol, en tant qu'agent de réticulation.

15 On doit comprendre, par ailleurs, que si le polyoxyéthylène est un constituant de base préféré pour la fabrication des hydrogels selon l'invention, il peut lui être adjoint d'autres composés, notamment d'autres polyoxyalkylènes formant avec lui des copolymères, en 20 une proportion mineure, qui ne dépassera en général pas 20% en poids.

D'autre part, on peut incorporer au mélange soumis à la réaction des catalyseurs choisis selon des critères classiques pour favoriser la réticulation, et 25 la proportion de polyisocyanate est avantageusement déterminée par rapport à la quantité de polyoxyéthylène de base pour se rapprocher au mieux de la stoechiométrie.

Conformément à l'invention, la réaction entre le polyoxyéthylène et le polyisocyanate est effectuée 30 dans un milieu solvant non aqueux, choisi de préférence dans les composés dépourvus de fonctions amine ou alcool, qui pourraient réagir avec les isocyanates. Ce peut être notamment un solvant miscible à l'eau tel que le diméthylformamide, la méthylpyrrolidone, le dioxane ou un solvant non miscible à l'eau comme l'acétate d'éthyle ou le dichloréthane. On opère avantageusement en l'absence complète 35 d'eau et sous atmosphère inerte.

Il est clair de ce qui précède que la réaction effectuée en milieu solvant conduit à un gel gonflé par le solvant. Il suffit ensuite soit de déplacer le solvant par de l'eau, soit d'évaporer le solvant pour amener le 5 gel à l'état sec et le mettre ensuite en présence d'eau, pour obtenir un hydrogel plus ou moins gonflé d'eau, convenant aux applications envisagées. En général, le taux de gonflement à l'équilibre par l'eau est sensiblement le même que par le solvant.

10 Dans des conditions de mise en oeuvre particulières préférées de l'invention, le polyoxyéthylène présente un poids moléculaire compris entre 500 et 20 000, avec une préférence pour des poids moléculaires moyens compris entre 1000 et 10 000, et l'on réalise la réaction de réticulation sous gaz inerte, à chaud, soit notamment à une 15 température comprise entre 40°C et 90°C. La quantité de solvant utilisée peut être très variable, généralement telle que la concentration de polyoxyéthylène dans le mélange soit comprise entre 5 et 80 % en poids. On obtient 20 par exemple des produits satisfaisants pour des concentrations en polyoxyéthylène de l'ordre de 20 et 50 % en poids alors que la quantité de solvant présente pendant la fabrication du gel est très nettement inférieure à celle que le gel est capable de retenir à l'état de gonflement 25 à l'équilibre. Mais il sera souvent préférable, pour des raisons pratiques, de travailler à volume constant et d'utiliser précisément la quantité de solvant absorbée par le gel à l'état gonflé, dans les conditions normales d'emploi, de manière à obtenir en moule un produit directement 30 formé aux dimensions désirées. La concentration en POE est alors comprise par exemple entre 5 et 40 % en poids, de préférence entre 7 et 20 % en poids, et fixée à une valeur qui est déterminée au préalable, d'après les propriétés du gel préparé, suivant la nature et les proportions 35 des constituants.

- 5 -

On a en outre constaté que l'on a en général intérêt à combiner ensemble au moins deux polyoxyéthylènes 5 différant par leur poids moléculaire. Il semble que les meilleurs produits sont obtenus en partant d'un mélange de poids moléculaire moyen compris entre 2000 et 8000, formé de deux polyoxyéthylènes de poids moléculaires respectifs compris entre 1000 et 6000 et entre 4000 et 10 000, avec de préférence un écart relativement faible entre les deux poids moléculaires, par exemple un écart de l'ordre de 1000 à 5000.

Il est remarquable que le procédé selon l'invention permet aussi d'obtenir des gels qui sont transparents, qui restent transparents lorsque le solvant qui les imprègne est ensuite échangé pour de l'eau, et qui ne se détruisent 15 pas quand ils sont séchés, alors que si la même réaction est effectuée entre les mêmes constituants mais en masse, sans solvant, on obtient des produits opaques, qui à l'état gonflé, restent plus ou moins opaques suivant leur épaisseur, mais trop opaques pour certaines applications.

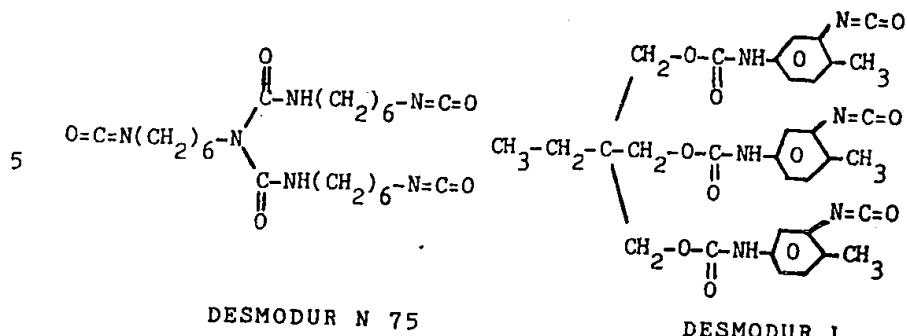
20 De plus, on obtient par l'invention des gels de bonne résistance mécanique, qui présentent une meilleure capacité de rétention d'eau, avec des taux de gonflement qui peuvent dépasser 90 % en poids (poids d'eau par rapport au poids total du gel gonflé).

25 L'invention sera maintenant illustrée par des exemples particuliers de mise en oeuvre, qui n'ont bien entendu aucun caractère limitatif. On commencera par quelques données générales communes aux différents exemples.

Les matériaux réticulés selon l'invention sont obtenus 30 dans ces exemples, à partir de réactions de polycondensation :

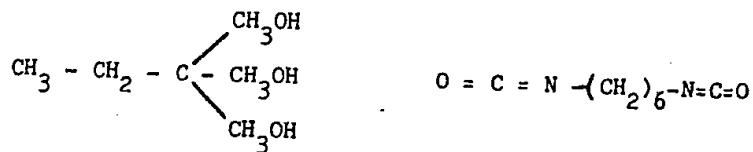
- soit entre un diol, le polyoxyéthylène (POE) $\text{HO-(CH}_2\text{-CH}_2\text{O)}_n\text{-H}$, et des triisocyanates, en particulier un triisocyanate aliphatique, connu sous la dénomination commerciale : Desmodur N 75, et un triiso-cyanate aromatique, connu sous la dénomination commerciale : Desmodur L. 35 Les formules avancées par le fabricant pour ces produits sont les suivantes

- 6 -



10 - soit entre un mélange de ce diol avec un triol, constitué ici par le triméthylolpropane à titre d'exemple, et un diisocyanate, en particulier le diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI), les formules étant les suivantes :

15



20

TMP(triméthylolpropane)

HMDI

Purification des réactifs :

• Les polyoxyéthylènes (POE), de la Société HOECHST, qui sont utilisés possèdent des masses moléculaires moyennes s'échelonnant de 1000 à 10 000 environ.

25

Ces polymères ont été purifiés soit par distillation pour les échantillons dont le degré de polymérisation est inférieur à 15, soit par précipitation de leur solution benzénique par un mélange éther éthylique - éther de pétrole à basse température, en général 10°C.

30

Les produits obtenus sont séchés sous vide à température ambiante jusqu'à poids constants.

• Le triol utilisé, de la Société BAYER, est le triméthylolpropane. Il se présente sous forme solide et est purifié de manière identique à celle des POE de degré

- 7 -

moyen de polymérisation supérieur à 15.

• Le Desmodur N 75 et le Desmodur L sont des produits de la Société BAYER. Leurs formules "idéalisées" données au paragraphe précédent laissent supposer une

5 fonctionnalité égale à 3. Ils sont utilisés sans autre purification mais en étant maintenus sous argon dans une ampoule adéquate afin que le pourcentage de fonctions-N=C=O n'évolue pas au cours du temps.

10 • Le diisocyanate d'hexaméthylène (HMDI) a été distillé sous pression réduite (13 mm Hg) et conservé sous argon au réfrigérateur.

15 • Les solvants utilisés (à l'exception des alcools et des solvants aminés) sont en particulier la diméthyl-formamide (DMF), la N.méthylpyrrolidone, l'acétate d'éthyle, le xylène, le THF (tétrahydrofurane), le dichloroéthane. Ces solvants sont distillés deux fois jusqu'à être rendus totalement anhydres. Ils sont conservés, après distillation, sous argon.

20 Le solvant qui a été utilisé le plus généralement est le dioxanne. Il a été placé sur potasse puis distillé sur fil de sodium. A partir d'une solution de naphtalène-sodium, le dioxanne est finalement distillé dans une ampoule adaptable au ballon de réaction ($E_b = 101^\circ\text{C}$ à pression normale).

25 Dosage des réactifs :

• Polyoxyéthylène (POE) et triol

30 Un dosage chimique précis des groupements -OH terminaux a été effectué en 2 étapes. Après réaction de l'alcool sur le phosgène, on procède à une hydrolyse ménagée du chloroformate en présence de KOH méthanolique. Le dosage du chlore présent sous forme de chlorure de potassium s'effectue par addition d'une solution de nitrate d'argent de titre connu. On en déduit l'indice d'hydroxy, le pourcentage de fonctions alcool et finalement la masse moléculaire moyenne en

- 8 -

nombre \bar{M}_n du POE, et celle du TMP. Le tableau résume l'ensemble des résultats obtenus :

Dénomination industrielle	Indice d'hydroxy	OH %	\bar{M}_n
5 POE 1000	111	3,37	1010
	2000	62	1810
	4000	33	3400
	6000	20	5650
	10 000	13,5	8250
10 Triméthyl- ol-propane	1100	33,20	150
	M = 134		

• Desmodur N 75 et Desmodur L

15 Les produits ont été dosés après réaction sur la dibutylamine dont on titre l'excès par une solution de HCl 0,5 N. Pour le Desmodur N 75 on trouve que le pourcentage de -N=C=O est de 16,68% et pour le Desmodur L, on trouve 10,85%. Ces résultats impliquent que pour les produits utilisés la fonctionnalité moyenne des 20 Desmodurs ne correspond pas exactement aux formules idéalisées citées précédemment.

Mode opératoire - Exemples 1 à 8

La réaction de polycondensation s'effectue dans un ballon comprenant 5 rodages.

25 Le POE préalablement purifié est lyophilisé directement dans le ballon de réaction à partir d'une solution benzénique pour éliminer toute trace d'eau.

Quand la réaction ne s'effectue pas en masse, le solvant (ici dioxanne), introduit par une ampoule, 30 est ajouté sous argon dans le ballon qui est lui-même

5 placé dans un bain thermostaté. La température est comprise entre 40°C et 90°C, et de préférence de l'ordre de 60°C à 80°C. L'agent de réticulation est additionné sous agitation au milieu réactionnel, sous pression d'argon, en quantité stoechiométrique (c'est-à-dire que le rapport NCO/OH est égal à 1, en présence ou non de catalyseur).

10 Un prélèvement est alors effectué dans un tube en verre contenant un cylindre en polyéthylène (afin de rendre plus aisé le démolage du matériau). Ce tube, fermé par un robinet, pour le préserver de l'air ambiant est scellé sous vide poussé après deux dégazages successifs. Le tube scellé est placé dans un bain thermostaté à la température choisie (en général 60°C) et pendant une durée également choisie (en général 10 jours).

15 20 Toutes les manipulations effectuées depuis le début du procédé, le sont à l'abri total de l'air ambiant. De plus, le mode opératoire qui vient d'être décrit, s'applique à l'ensemble des échantillons de POE aussi bien avec les Desmodur N 75 et Desmodur L qu'avec le mélange constitué par l'HMDI et le TMP.

Exemple 1 : Composition stoechiométrique du mélange réactionnel :

- POE 10 000 10 g
- Desmodur N 75..... 0,61 g
- 25 • Solvant Dioxanne.. 40 ml
- Concentration POE. 20%
- Température 60°C
- Pas de catalyseur

Exemple 2 : Composition stoechiométrique du mélange réactionnel :

- POE 2000 20 g
- Desmodur N 75..... 5,6 g
- 35 • Solvant Dioxanne.. 80 ml
- Concentration POE. 20%
- Température 60°C
- Pas de catalyseur

- 10 -

Exemple 3 : Composition stoechiométrique du mélange réactionnel :

- POE 10 000 10 g
- Desmodur N 75..... 0,61 g
- 5 • Solvant Dioxanne.. 10 ml
- Concentration POE. 50% en poids
- Température 60°C
- Pas de catalyseur

10 Exemple 4 : Composition stoechiométrique du mélange réactionnel :

- POE 2000 20 g
- Desmodur N 75..... 5,6 g
- Solvant Dioxanne.. 20 ml
- Concentration POE. 50% en poids
- 15 • Température 60°C
- Pas de catalyseur

Exemple 5 : Composition stoechiométrique du mélange réactionnel :

- POE 6000 6 g
- 20 • Desmodur N 75..... 0,53 g
- Solvant Dioxanne.. 12 ml
- Concentration POE. 33% en poids
- Température 60°C
- 25 • Catalyseur (diazabicyclooctane ou DABCO, triéthylamine, octoate stanneux, à raison de 0,1% à 60°C)
DABCO 6 mg

Le point de gel apparaît plus tôt que lorsqu'on n'emploie pas de catalyseur (6h au lieu de 22h).

30 Exemple 6 : Composition stoechiométrique du mélange réactionnel :

- POE 6000 6 g
- Desmodur N 75..... 0,53 g
- Solvant Dioxanne.. 12 ml
- Concentration POE. 33% en poids
- 35 • Température 80°C
- Pas de catalyseur

Le point de gel apparaît plus tôt que lorsqu'on effectue l'expérience à 60°C (5h30 au lieu de 22h).

- 11 -

Exemple 7 : Composition stoechiométrique du mélange réactionnel :

- POE 2000 20 g
- Desmodur L 8,55 g
- 5 • Solvant Dioxanne.. 40 ml
- Concentration POE. 33% en poids
- Température 60°C
- Pas de catalyseur

10 Exemple 8 : Composition stoechiométrique du mélange réactionnel :

- POE 2000 20 g
- TMP 1 g
- HMDI 3,7 g
- Solvant Dioxanne.. 40 ml
- 15 • Concentration POE. 33% en poids
- Température 60°C
- Pas de catalyseur

20 Dans tous les exemples qui précédent, le matériau obtenu est transparent lorsqu'il est gonflé à l'équilibre dans le dioxanne. Il reste transparent lorsque le dioxanne est échangé avec l'eau.

De ce fait, usiné ou moulé à la forme appropriée il constitue des lentilles de contact de très bonne qualité.

25 A titre de comparaison, on a utilisé les mêmes compositions que dans les exemples 4 et 6, mais en opérant la réaction en masse, sans aucun solvant. On a alors obtenu un matériau qui est opaque lorsqu'il est gonflé à l'équilibre dans le dioxanne, et qui reste 30 opaque lorsque le dioxanne est échangé avec de l'eau.

Exemple 9 :

Sur des matériaux obtenus conformément à l'invention, en réalisant la réticulation en milieu solvant suivant le mode opératoire détaillé précédemment, on a effectué des mesures de gonflement à l'équilibre et de module d'élasticité. Les gels étaient examinés après extraction de leurs fractions solubles dans le tétrahydrofurane à

chaud et les mesures étaient répétées après des échanges successifs, dans le dioxane et dans l'eau.

Pour ces échanges, le produit obtenu dans le dioxane est laissé à tremper dans un bain d'eau pendant 5 3 semaines. Deux ou trois fois par semaine, on augmente la quantité d'eau en remplaçant par de l'eau fraîche le bain précédent qui s'est chargé en dioxane. L'échange de l'eau par du dioxane s'effectue de manière similaire.

La capacité de rétention de dioxane et d'eau est 10 exprimée ci-après par la teneur en poids dans le gel gonflé à l'équilibre, pour des gels préparés à diverses concentrations de POE dans le solvant et à partir de POE de divers poids moléculaires moyens, toujours dans le dioxane à 60°C :

	Dioxane % poids	Eau % poids	Module E_G (dyne/cm ²) dans l'eau
--	--------------------	----------------	--

Concentration POE :

20% en poids

POE 1000	85	80,9	$1,58 \cdot 10^6$
POE 2000	86,4	83,9	$1,09 \cdot 10^6$

Concentration de POE :

33% en poids

POE 2000	85,5	82	$1,27 \cdot 10^6$
POE 4000	91,3	92,2	$2,98 \cdot 10^5$
POE 6000	91	92,3	$2,15 \cdot 10^5$

Concentration de POE :

50% en poids

POE 2000	79	77	$2,33 \cdot 10^6$
POE 4000	88	88,6	$6,38 \cdot 10^5$
POE 6000	89	91	$3,45 \cdot 10^5$

Des résultats similaires sont obtenus si le dioxane est remplacé par un autre solvant, en particulier le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, le tétrahydrofurane, l'acétate d'éthyle ou le dichloroéthane.

35 A supposer que le solvant soit par exemple le dichloroéthane, c'est-à-dire un solvant non miscible à l'eau, le gel gonflé par ce solvant extrait du tube scellé en fin de réaction est

tout d'abord amené à l'état sec par évaporation du solvant en étuve, jusqu'à ce que le poids du gel reste constant. On met alors le gel sec en présence d'eau, en augmentant progressivement la quantité d'eau dans laquelle il baigne 5 jusqu'à l'état de gonflement à l'équilibre. Le gel peut être découpé à toute forme appropriée de manière usuelle.

Exemple 10 :

Les mêmes mesures que dans l'exemple 9 ont été effectuées sur des gels préparés à partir de mélanges 10 binaires de POE de poids moléculaires différents, présents dans des proportions telles que chacun apporte le même nombre de fonctions OH dans le mélange. La réticulation était effectuée à 60°C dans le dioxane, à la concentration de 33 % en poids.

15 Les résultats sont rapportés ci-après :

POE	Poids molécul moyen	Dioxane % poids	Eau % poids	Module E_G (dyne/cm ²) dans l'eau
1000 et 2000	1500	80,6	76,2	1,85.10 ⁶
2000 et 4000	3000	86,1	85	9,69.10 ⁵
20 4000 et 6000	5000	88,7	88,8	5,58.10 ⁵
6000 et 10000	8000	89,4	93,2	5,01.10 ⁵
1000 et 4000	2500	86,7	87,4	9,01.10 ⁵
2000 et 6000	4000	89,5	91,7	5,30.10 ⁵

Exemple 11 :

25 Les mêmes mesures effectuées sur un gel préparé à partir de la composition de l'exemple 5, mais avec une durée de réaction limitée à 2 jours, ont fourni les résultats suivants :

30 Teneur en dioxane % poids 86,5
Module d'élasticité E_G (dyne/cm²) 1,15.10⁶ dans le dioxane

Pour une température de réaction de 50°C, le point de gel apparaît après 11 heures (au lieu de 6 heures à 60°C).

Pour une durée de réaction de 4 jours, on obtient :

35 Teneur en dioxane % poids 89,5
Module d'élasticité E_G (dyne/cm²) 2,43.10⁵ dans le dioxane

Sur les gels préparés selon l'exemple 6, donc sans catalyseur mais à 80°C, on a obtenu les résultats suivants :

	Durée de réaction :	24 h	7 jours
5	Teneur en dioxanne % poids	91,4	89,5
	Module d'élasticité E_G dans le dioxanne (dyne/cm ²)	$3,0 \cdot 10^5$	$5,84 \cdot 10^5$

Exemple 12 :

Les gels peuvent être préparés par moulage directement à la forme et aux dimensions désirées, pour l'emploi auquel ils sont destinés. On prépare alors un mélange réactionnel, contenant par exemple une concentration de 15% en poids de POE dans le dioxanne, en utilisant un mélange de POE de poids moléculaire adapté, en fonction d'expérimentations préalables, pour conduire à un gel capable d'absorber une teneur en liquide de 85% du poids total à l'équilibre.

Après addition de l'agent de réticulation, le mélange est utilisé pour remplir des moules étanches, dans lesquels on laisse la réaction se poursuivre pendant 10 jours à la température de 70°C. Le gel se forme en absorbant tout le solvant présent et en occupant tout le volume des moules. Après démouillage, le solvant est échangé pour de l'eau comme on l'a déjà décrit.

L'ensemble des exemples donnés ci-dessus confirme que le procédé de l'invention permet d'obtenir des hydrogels transparents qui, à l'équilibre de gonflement dans l'eau, contiennent de 30 à 99 %, et de préférence de 60 à 95 % en poids d'eau, et présentent un module d'élasticité de l'ordre de 10^5 à $3 \cdot 10^6$.

30 Mais naturellement, l'invention n'est en rien limitée par les conditions particulières précisées dans le cadre des exemples qui ont été spécialement décrits.

Revendications :

1. Hydrogel de polyuréthane, caractérisé en ce qu'il est essentiellement constitué par un polyuréthane de polyoxyéthylène obtenu par une réaction de réticulation par un isocyanate polyfonctionnel, effectuée sur le polyoxyéthylène en solution dans un solvant non aqueux.

2. Hydrogel selon la revendication 1, caractérisé en ce que le polyoxyéthylène présente deux fonctions alcool par molécule, l'isocyanate polyfonctionnel étant alors un triisocyanate.

3. Hydrogel selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est produit à partir d'une composition comprenant un polyoxyéthylène présentant deux fonctions alcool par molécule, un diisocyanate et un agent de réticulation constitué par un triol.

4. Hydrogel selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il est transparent et contient de 30 à 99%, et de préférence de 60 à 95% en volume d'eau à son équilibre de gonflement dans l'eau, et en ce qu'il présente alors un module d'élasticité de l'ordre de 10^5 à 3.10^6 .

5. Procédé de fabrication d'un hydrogel selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on assure la réticulation du polyoxyéthylène par le polyisocyanate, en opérant dans un milieu solvant non aqueux du polyoxyéthylène, sensiblement non réactif à l'égard du polyisocyanate.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il comporte ensuite le gonflement du gel par de l'eau en remplacement du solvant.

7. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le polyoxyéthylène présente un poids moléculaire compris entre 500 et 20 000, avec une préférence pour des poids moléculaires moyens compris entre 1000 et 10 000.

8. Procédé selon la revendication 5, 6 ou 7, caractérisé en ce que la concentration de polyoxyéthylène dans le mélange en solution dans le solvant est comprise entre 5 et 80 % en poids.

5 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi le diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, le tétrahydrofurane, le dioxane, l'acétate d'éthyle, le dichloroéthane.

10 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, caractérisé en ce que le mélange est mis à réagir en moules avec une quantité de solvant correspondant sensiblement à celle qui contient le gel formé à l'état de gonflement à l'équilibre.

15 11. Articles constitués en un hydrogel de polyuréthane présentant les caractéristiques de l'une quelconque des revendications 1 à 4 ou fabriqués par le procédé selon l'une quelconque des revendications 5 à 10.

20 12. Articles selon la revendication 11, réalisés sous forme de lentilles de contact.